

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 41 22 212 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 22 212.1  
22 Anmeldetag: 4. 7. 91  
43 Offenlegungstag: 14. 1. 93

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 L 3/00  
C 08 L 33/06  
// (C 08 L 3/00, 3:02,  
3:04, 3:08) C 08 J 5/00,  
5/18

DE 41 22 212 A 1

AL  
#5

71 Anmelder:  
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

74 Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing., Dr. rer. nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:  
Schmid, Eduard, Bonaduz, CH; Buehler, Friedrich  
Severin, Thusis, CH; Schultze, Hans-Joachim, Chur,  
CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

54 Thermoplastisch verarbeitbare Masse aus Stärke und Acrylatcopolymeren

57 Die Erfindung betrifft eine thermoplastisch verarbeitbare Masse, bestehend aus  
a) aufgeschlossener Stärke, die ganz oder teilweise derivatisiert sein kann,  
b) 1-15 Gew.-%, bezogen auf a) und b), Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von mindestens 0,4 Mio., sowie  
c) 1-15 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), Wasser und  
d) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), übliche Additive für Stärkemassen wie Weichmacher und Gleitmittel, wobei die Summe von a) bis d) 100% beträgt, und gegebenenfalls zusätzlich üblichen Zusätzen für Thermoplastmassen wie Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Stabilisatoren, Schlagzähmittel und Antiflamm-Mittel in wirksamen Mengen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren für die Herstellung dieser Massen, indem man die Komponenten bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C plastifiziert und dabei gleichzeitig mischt und so lange der Einwirkung von Scherkräften unterwirft, bis eine homogene Masse vorliegt, die man anschließend zerkleinert. Diese Massen können zur Herstellung von Formkörpern wie Extrusionsprofilen, Monofilamenten, Fasern, Folien sowie Schäumen verwendet werden.

DE 41 22 212 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastisch verarbeitbare Massen aus Stärke und hochmolekularen Acrylatcopolymeren.

- 5 Sie betrifft insbesondere homogene Massen aus nativer oder chemisch modifizierter Stärke.  
Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung solcher Massen, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern und die Formkörper selbst.

Um native Stärke hinreichend thermoplastisch umformbar zu machen, sind spezielle Verfahrensschritte nötig. Insbesondere muß native Stärke vor einer thermoplastischen Verformung destrukturiert werden.

- 10 Dazu wird im allgemeinen eine einen Wassergehalt von 5 bis 18 Gew.-% aufweisende, native Stärke unter intensiver Einwirkung von Scherkräften bei 100 bis 200°C extrudiert, wobei Polyhydroxyverbindungen, Aufschlußmittel wie Alkalisalze, wäßriger Ammoniak oder Harnstoff und Harnstoffderivate sowie Entformungsmittel zur Verbesserung der späteren Verarbeitbarkeit, wie z. B. Metallstearate, zugesetzt werden.

- Es ist bekannt, daß aus amylosereichen Stärken leichter thermoplastische Massen zu gewinnen sind. Weiterhin sind an den OH-Gruppen der Glykoseeinheiten geringfügig derivatisierte, besonders ethoxylierte oder propoxylierte Stärkemassen leichter thermoplastisch zu verarbeiten und zeigen gleichzeitig eine bessere Langzeitstabilität weil die Retrogradationsneigung der Amyloseketten stark eingeschränkt ist.

Solche Stärkemassen sind in der DE OS 14 70 965, GB 9 65 349 und US 31 17 014 beschrieben.

- Verfahren, die eine Stärkemasse mit hohem Wasseranteil unter erhöhtem Druck verarbeiten, werden in EP 20 01 18 240 und EP P 03 27 505 geschützt. Von außerordentlichem Nachteil sind dabei die Schwundwerte, die bis 50% betragen können.

Diesem Hauptnachteil wird durch Zufügen eines Fremdpolymers wie PE, PS, Polyacetal und olefinischen Copolymeren, wie EAA und EVA, entgegengewirkt.

- 25 Weitere Erschwernisse, die trotz Beachtung der Lehren nach dem Stand der Technik bei der Herstellung und Verarbeitung von Stärkemassen auch derivatisierten oder solchen mit hohem Amyloseanteil auftreten, sind die folgenden:

Verfärbung ist oft nicht zu vermeiden; die Spritzgußverarbeitung ist schwierig, weil die Teile schlecht enformen; die Spritzteile weisen Oberflächendefekte auf und neigen zu Kleben. Verzug und Schwund.

- 30 Werden die Massen im Extrusionsverfahren, z. B. zu Folien verarbeitet, so ist oft eine hohe Oberflächenrauigkeit und Klebeneigung vorhanden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die Nachteile des oben genannten Stands der Technik zu überwinden und eine destrukturierte Stärkemasse zur Verfügung zu stellen, die thermoplastisch einfacher und sicherer verarbeitbar und herstellbar ist. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung solcher Massen sowie aus diesen Massen herstellbare Formkörper bereitgestellt werden.

- 35 Diese Aufgabe wird gelöst, durch die thermoplastisch verarbeitbare Masse aus Stärke und Acrylatcopolymeren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, dem Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Anspruch 17, durch ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper selbst.

Die Unteransprüche bilden die Erfindung weiter.

- 40 Es wurde gefunden, daß sich eine Stärkemasse besonders gut thermoplastisch verarbeiten läßt und dabei Gebrauchsgegenstände von besserem Aussehen und von erhöhtem Gebrauchswert liefert, wenn sie eine Masse ist, bestehend aus

a) aufgeschlossener Stärke, die ganz oder teilweise derivatisiert sein kann,

- 45 b) 1—15 Gew.-%, bezogen auf a) und b), Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von mehr als 0,4 Mio,

sowie zusätzlich

c) 2—15 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), Wasser und

- 50 d) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), üblichen Additiven für Stärkemassen wie Weichmacher und Gleitmittel, wobei die Summe von a) bis d) 100% beträgt und gegebenenfalls zusätzlich Thermoplastmassen wie Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Stabilisatoren, Schlagzähmittel und Antiflamm-Mittel in wirksamen Mengen

Alternativ besteht die erfindungsgemäße Stärkemasse aus

- 55 a) 40—85 Gew.-Teilen Stärke

b) 1—15 Gew.-Teilen mindestens eines Acrylatcopolymers, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 0,4—5,0 Mio,

c) 2—15 Gew.-Teilen Wasser,

- 60 d) 5—40 Gew.-Teilen weiteren nach dem Stand der Technik üblichen Additiven für Stärke, wie Weichmacher, Gleitmittel, Harnstoff und Harnstoffderivate, Proteine und deren Alkalisalze, wobei sich die Bestandteile a) bis d) auf 100 Gew.-Teile ergänzen, und

e) zusätzlich weitere, für Thermoplastmassen auf diesem Gebiet übliche Zusätze, vorhanden sein können.

- Die erfindungsgemäße Masse kann aus beliebigen Stärke-Typen, bevorzugt aus Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Erbsenstärke und Maisstärke, bestehen und sie kann native oder chemisch modifizierte Stärke sein.

Es entspricht jedoch dem heutigen Stand der Technik, daß Massen mit einem hohen Gewichtsanteil an verzweigten Polymerketten nur schlecht thermoplastisch umformbar sind.

Dies gilt auch für Stärkemassen allgemein und für die Massen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Für die Herstellung von einfachen Spritzgußteilen eignen sich z. B. erfindungsgemäße Massen aus destrukturierter Stärke mit einem Amyloseanteil von unter 40 Gew.-Teilen. Jedoch werden höhere Amyloseanteile bevorzugt.

Die Verarbeitung ist in jedem Fall einfacher und führt zu höherwertigen Spritzgußteilen, wenn die erfindungsgemäße Masse die Komponente b) in einem Anteil von 1–15 Gew.-Teilen bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-Teilen enthält.

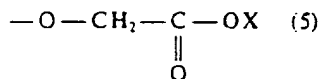
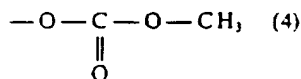
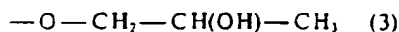
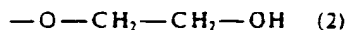
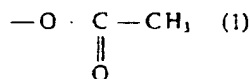
Erfindungsgemäße Massen, die zur Herstellung flächiger Gebilde wie Folien der Arten

- Blasfolien
- Flachfolien
- Verbundfolien
- Kalandersfolien

geeignet sind, wobei insbesondere nachfolgend auch ein Tiefziehprozeß möglich sein soll, enthalten Stärken mit einem erhöhten linearen Kettenanteil, d. h. sie enthalten mindestens 50 Gew.-% bevorzugt 65 und mehr Gew.-% Amylose.

Um dabei eine erhöhte Gebrauchszeit zu erzielen, d. h. die Retrogradation der Amyloseketten zu verhindern, können die Stärken chemisch an den OH-Gruppen der Amylosesequenzen substituiert sein.

Dabei haben sich Substitutionsgrade von 0,03 bis 0,30 besonders bewährt. Die bevorzugten Substituenten sind



mit X = H oder Metallkation.

Komponente b) der thermisch verarbeitbaren Masse ist mindestens ein Acrylatcopolymeres mit einem Molekulargewicht von mehr als 0,4 Mio., bevorzugt mehr als 1 Mio., besonders bevorzugt 1 bis 5 Mio.

Solche hohen Molekulargewichte werden im allgemeinen nach der Methode der Emulsionspolymerisation in wässrigen Systemen erreicht.

Hauptkomponente ist im allgemeinen Methylmethacrylat und als Cokomponente, die insgesamt meist nicht mehr als 50 Mol-% der Monomeren ausmacht, werden z. B. Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat verwendet.

Die Klasse dieser Acrylatcopolymeren ist z. B. beschrieben in der Firmenschrift der Firma ICI, Wilton, England, — Nr. AG/20 611/1 Ed/352/190 — mit dem Titel Diakon APA.

Außer der Acrylatesterfunktion, die meist statistisch angeordnet vorliegt, können die Produkte auch Blöcke aus weiteren olefinischen Monomeren wie Styrol und Acrylnitril, aber auch Ethylen und Propylen enthalten. Diese können bis 40 Gew.-% des Polymerisats ausmachen und bilden meist das eine der Kettenenden.

Als Komponente b) können auch Mischungen von Acrylatcopolymeren, z. B. ein rein statistisches Acrylatcopolymer und eine Blockcopolymer verwendet werden.

Die Wirkungsweise der Acrylatcopolymeren kann man sich in etwa wie folgt vorstellen: Infolge der Polarität der einzelnen Kettenglieder, ihrer relativen Kettensteifigkeit, ihrem hohen Molekulargewicht und ihrer ausgezeichneten Hitzestabilität wird beim Compoundiervorgang eine starke Scherwirkung in der sich bildenden Polymerschmelze erzeugt.

Dadurch werden die nativen Stärkekörner wirksam zerlegt.

Gleichzeitig erfolgt eine homogene Verteilung der Scherwärme über die gesamte Masse der Schmelze. Der Extrusionsverlauf wird homogener und gleichmäßiger, was bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens z. B. in einem Doppelwellenknetzer zu einer guten Strangqualität mit heller Eigenfarbe führt.

Daß die Kombination der Komponenten Stärke, hochmolekulares Acrylatcopolymer, stärke-spezifische Weichmacher und Verarbeitungshilfsmittel zu einer neuartigen thermoplastischen Masse führt zeigen insbesondere auch die Beispiele und Vergleichsbeispiele, in denen sich Verarbeitbarkeit, Qualität der Prüfteile und mechanische Eigenschaften wesentlich von sogenannten Reinstärkemassen d. h. Stärkemassen ohne weitere wesentliche Zusätze, unterscheiden.

Die für erleichtertes Plastifizieren und Verarbeiten von TP (thermoplastischen) Stärkemassen notwendigen Additive sind in viele Patentschriften vorbeschrieben, so z. B. in DE OS 14 70 965, DE OS 25 52 126, GB PS 9 65 349, US PS 31 17 014, in denen entsprechend dem damaligen Stand der Technik Amylose oder amylose-reiche Stärken als Basiskomponente eingesetzt wurden.

Als Weichmacher werden insbesondere Polyhydroxidverbindungen und als Gleitmittel insbesondere Ester, Amide und Salze von Fettsäuren eingesetzt.

Als übliche Zusätze für Thermoplaste zu den erfindungsgemäßen Massen kommen je nach gewähltem Einsatzgebiet Füllstoffe, wie Mineralien, z. B. Talk, Kaolin, Gesteinsmehl und  $\text{CaCO}_3$ , besonders Schichtsilikate, sowie Holzschliff in Frage, ferner Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Mineralfasern, organische Fasern, beispielsweise Cellulosefasern, Polyamidfasern und Polyesterfasern.

- 5 Geeignete Schlagzähmittel sind Kern-Mantel-Polymere mit einer polaren Oberfläche und gegebenenfalls reaktiven Gruppen, olefinische Copolymere mit einem Glasumwandlungspunkt unter  $0^\circ\text{C}$ , welche polare Ketenglieder sowie gegebenenfalls reaktive Gruppen der Arten Säureanhydrid- Epoxid-, -NCO enthalten. Als Antiflamm-Mittel sind die Umwelt im Schadensfall möglichst wenig belastende Stoffe wie Metallhydroxide, z. B. des Aluminiums und Magnesiums sowie Stickstoffverbindungen wie Melamin oder Melamincyanurat geeignet.

- 10 Als Stabilisatoren werden die handelsüblichen Typen bevorzugt.

Je nach vorgesehener Anwendung können diese Zusätze auch kombiniert werden.

Im Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen verarbeitbaren Massen werden

- 15 – die Stärke a), die im allgemeinen in ihrer ursprünglichen Kornform vorliegt und einen Wassergehalt von 5–20% besitzt
- das hochmolekulare Acrylat-Copolymere b)
- gegebenenfalls zusätzliches Wasser c)
- die weiteren Additive
- und gegebenenfalls weitere Zusätze gemäß Anspruch 1 oder 2

- 20 bei Temperaturen von  $100-200^\circ\text{C}$  solange der Einwirkung von Scherkräften unterworfen, bis eine homogene Masse vorliegt. Dabei verläuft die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen im Vergleich zu Massen aus Reinstärke ohne Anteile des Acrylatcopolymeren deutlich günstiger und unter konstanteren Produktionsbedingungen.

- 25 Insbesondere wird ein Verfahren vorgeschlagen, in dem die Komponenten vorgemischt oder getrennt in eine beheizte Knet- und/oder Extrusionsvorrichtung dosiert, bei Temperaturen zwischen  $100$  und  $200^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $140$  und  $180^\circ\text{C}$  plastifiziert, gleichzeitig gemischt und gleichzeitig unter dem entstehenden Druck einer intensiveren Scherung unterworfen, dann wahlweise einem Vakuum gleichzeitig ausgesetzt, nachfolgend wahlweise einem zusätzlichen Druckaufbau durch Förderelemente in der Vorrichtung ausgesetzt und anschließend

- 30 als einphasige homogenisierte und aufgeschlossene Masse ausgetragen, geformt oder wahlweise zerkleinert werden.  
Entsprechend dem heutigen Stand der Technik wird das Verfahren bevorzugt kontinuierlich, z. B. in einem Doppelwellenextruder, z. B. einer ZSK der Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, oder z. B. in einem Cokneter der Firma Buss, Prattein, durchgeführt.

- 35 Dabei können die festen Ausgangsstoffe in vorgemischter Form dem Einzugsrichter des Extruders zugeführt oder in konstantem Gewichtsverhältnis kontinuierlich zudosiert werden.

- Da sich viele polare flüssige Weichmacher wie z. B. Ethylenglykol oder Glycerin bereits im nativen, aber auch im derivatisierten Stärkekorn lösen, können sie dem Stärkepulver bereits vor der Extrusion, z. B. in einem Schnellmischer, zugefügt werden, wobei im allgemeinen eine genügende Rieselfähigkeit erhalten bleibt.

- 40 Die flüssigen Bestandteile des Weichmachers können aber auch nach dem Einlauftrichter, z. B. am Übergang der Feststoffförderzone zur Plastifizierungszone im gewünschten Gewichtsanteil kontinuierlich in die sich bildende Schmelze dosiert werden.

Ausgewählte Additive können dabei im Flüssigweichmacher gelöst oder suspendiert sein.

Die homogene erfindungsgemäße Masse entsteht unter kontinuierlichem Kneten und Fördern.

- 45 Durch die Anwesenheit von Wasser und infolge der geschlossenen Ausführung der beschriebenen kontinuierlich arbeitenden Mischer, kann sich dabei ein beträchtlicher Druck aufbauen.

- Je nach Anwendung kann die erfindungsgemäße Masse vor dem Austrag aus dem Extruder über eine Öffnung im Extrudergehäuse druckentlastet werden, wobei ein zusätzliches Anlegen von Vakuum möglich ist.

- Anschließend an eine kurze Förderzone mit erneutem Druckaufbau wird z. B. über Runddüsenöffnungen, 50 bevorzugt in Strangform ausgetragen, der Strang gekühlt und granuliert.

- Für Stärkemasse in geschäumter Form, bleibt der Extruder geschlossen, und durch geeignete Verfahrensparameter wie Drehzahl des Extruders, Querschnittsfläche der Düsenöffnung und Wassergehalt wird ein möglichst hoher Druck vor der Austrittsöffnung erzeugt, was zu einem intensiven Druckabbau in der Düse führt. Dabei entsteht eine geschäumte Masse, die z. B. als Polsterung für Verpackungen dienen kann.

- 55 Soll die erfindungsgemäße Masse weitere, übliche Zusätze e) für Thermoplastmassen enthalten, so kann die Masse unter Zufügen dieser Bestandteile erneut extrudiert werden, wobei gegebenenfalls zusätzliche Plastifizier- und Verarbeitungshilfen zuzusetzen sind.

- Werden Zusätze in geringem Gewichtsanteil benötigt, so können sie bereits der Ausgangsmischung des ersten Extrusionsschrittes zugefügt werden.

- 60 Das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt eine Masse zur Herstellung von Formkörpern insbesondere von Fasern, Folien, Spritzgußteilen und Schaumformkörpern. Solche Formkörper, herstellbar aus der erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Masse aus Stärke und Acrylpolymeren, zeichnen sich durch eine trockene nicht klebende Oberfläche aus, zeigen kaum Verfärbungen und im Vergleich mit dem bekannten Stand der Technik mechanisch wesentlich bessere und konstantere Eigenschaftswerte.

- 65 Die Erfindung wird anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert, wobei die Vergleichsbeispiele mit einem W gekennzeichnet sind.

Die Prozentangaben sind Gew.-% und Prozentangaben für Bestandteile beziehen sich stets auf die Gesamtmasse, wenn nichts anderes angegeben ist.

Die verwendeten Stärken, z. T. kommerziell erhältlich, z. T. Spezialprodukte, wurden ohne Vortrocknung mit ihrem natürlichen Wassergehalt von ca. 7% eingesetzt.

Vorversuche haben bestätigt, daß ein möglichst hohes Scherprofil nötig ist, um eine homogene Masse zu erhalten und daß dazu der Einsatz eines Einwellenextruders nicht genügt. Mischer mit der notwendigen Scherwirkung sind z. B. gleichlaufende 2-Wellenextruder mit wirksamen Knetblöcken, z. B. die sog. ZSK-Typen von Werner + Pfleiderer, Stuttgart oder der Co-Kneter der Firma Buss, Pratteln.

Für die meisten Versuche wurde ein Doppelwellenknetter der Firma Werner + Pfleiderer eingesetzt, bevorzugt vom Typ ZSK-30 mit einem Schneckenpaar, wie es für die Polyamidkompoundierung üblich ist.

In den Beispielen wurden folgende Zusatzaggregate nach Bedarf verwendet:

- 2 Dosierbandwaagen für Feststoffe (Stärkepulver, Acrylatcopolymer, feste Weichmacher, Füllstoffe, ...) in den Einzugsstrichter.
- 1 Flüssigkeitsdosierung für flüssige Additive, wie Weichmacher oder auch zusätzliches Wasser am Ende der Einzugszone.
- 1 Entgasungsstutzen, überdeckend die Förderzone nach der eigentlichen Schmelzeaufbereitung und vor der letzten Kompressionszone, die zur Austrittsöffnung führt.
- 1 Düse mit einer Bohrung von bevorzugt 3 mm Durchmesser zum Abzug des Schmelzestranges.

Die Herstellung der Massen der Beispiele und der Vergleichsbeispiele erfolgte kontinuierlich. Dabei wurden die Ausgangsmaterialien dem Doppelwellenknetter kontinuierlich zugeführt und die resultierende Masse als Strang abgezogen, dieser durch Luftanblasung gekühlt und granuliert. Je nach Wassergehalt und Temperatur der Mischung wurde dabei Vakuum vor der Düse angelegt und so variiert, daß ein weitgehend blasenfreier Strang resultierte.

Die Granulate wurden anschließend in einem verschlossenen Gefäß zwischengelagert.

Zur Spritzgußverarbeitung wurde eine Spritzgußmaschine des Typs Arburg Allrounder -320-210-750- verwendet.

Für die Compoundier- und späteren Verarbeitungsversuche wurden Mischungen aus nativer und/oder chemisch modifizierter Stärke mit Polyhydroxiverbindungen, wie z. B. Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin und Sorbit sowie ggf. Harnstoff und geringen Mengen Entformungsmittel, wie z. B. Metallstearat, Stearylstearat, etc. auf der ZSK-30 bei Massetemperaturen von 100—160, insbes. ca. 140°C und einer Drehzahl von 100 U/min zu einer homogenen Masse verarbeitet, diese als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert.

Der Durchsatz lag üblicherweise zwischen 6 und 10 kg/Std., bevorzugt bei 8 kg/Std. Es wurden Mischungen ohne und mit Zusatz von Acrylatcopolymer compoundiert.

Zum Teil wurden auch Mischungen hergestellt, bei denen das Acrylatcopolymer erst bei einem zweiten Extrusionsdurchgang zugefügt wurde, wobei in diesem Extrusionsdurchgang z. T. weitere Mischungskomponenten wie tiefschmelzende, polare Thermoplaste zugegeben wurden.

Dabei haben die durchgeführten Versuche folgendes aufgezeigt:

In allen Versuchen mit hochmolekularem Acrylatcopolymer-Anteil (b) verlief die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen aus der Ausgangsstärke und den Zusatzstoffen wesentlich günstiger, als in Vergleichsversuchen ohne die Komponente (b).

- a) Die Betriebsdaten des Extruders blieben viel konstanter. So wies das Drehmoment kaum noch Schwankungen auf während bei vergleichbarer Rezeptur ohne Zusatz von (b) jeweils so starke Schwankungen auftraten, daß in Einzelfällen die Drehmomentbegrenzung überschritten wurde.
- b) Die Extrusionsstränge wiesen eine glatte Oberfläche auf und es trat kaum Verfärbung ein.

Dagegen wiesen Extrusionsstränge ohne Zusatz von (b) oft eine rauhe, z. T. auch blasige Oberfläche auf mit Verfärbung nach gelb/bräunlich/grau. Somit können Verfärbungen in unerwarteter Weise durch Zusatz von Acrylatcopolymer wirksam reduziert werden, wobei die Wirkung konzentrationsabhängig ist und über 4 Gew.-% (b) bei üblichen Herstellungsbedingungen meist keine Verfärbung mehr sichtbar ist.

Auch in der Weiterverarbeitung besitzen die erfindungsgemäßen Massen aus Stärke, Acrylatcopolymer und Additiven wesentliche Vorteile im Vergleich zu Stärkemassen, die ohne (b) hergestellt worden sind. Insbesondere zeigt sich, daß

- das Wiederaufschmelzen leichter und unter konstanteren Bedingungen möglich ist,
- bei der Formgebung über Spritzguß oder Extrusion die Entformung der Massen einfacher ist,
- das Kleben in der Form oder auf Abzugswalzen, z. B. bei der Herstellung von Flachfolien, nicht mehr auftritt bzw. deutlich reduziert ist,
- die Formmassen eine deutlich verbesserte Oberfläche aufweisen, weil die Stärke homogen aufgeschlossen ist,
- Verfärbungserscheinungen kaum noch auftreten,
- die Formstabilität deutlich verbessert und die Schwundwerte an Spritzteilen deutlich reduziert sind.

Auch Aussehen und Verhalten der Formkörper ist bei Verwendung von (b) deutlich besser. So weisen Spritzgußteile oder Folien einen deutlich trockneren Griff auf, während Folien ohne (b) bei hoher Luftfeuchtigkeit leicht verkleben.

Bei mechanischen Messungen weisen Prüfkörper mit (b) bessere und konstantere Werte auf, als solche ohne (b).

Es zeigt sich also, daß die erfindungsgemäße thermoplastisch verarbeitbare Masse unter konstanteren Bedingungen leichter herstellbar ist, besser verarbeitbar ist und ein verbessertes Leistungsprofil aufweist als Massen, welche kein hochmolekulares Acrylatcopolymer enthalten.

Art des Acrylatcopolymers und optimaler Mengenanteil lassen sich durch einfache Testversuche optimal auf Stärketypp und vorgesehene Additive, Additivkonzentrationen und Zusätze abstimmen.

Es hat sich dabei gezeigt, daß statistisch aufgebaute, hochmolekulare Acrylatcopolymere einen wirksamen Aufschluß der Stärkekörper unter Scherwirkung ergeben und zu homogenen Massen führen, während Verwendung oder Mitverwendung von Blockcopolymer mit einem Block aus Homopolymer (z. B. aus Polystyrol) zusätzlich die Entformung während dem Verarbeiten verbessern und die Masse speziell wirkungsvoll vor Verfärbung schützen.

Es wurde daher in einigen Beispielen eine Kombination aus reinem Acrylatpolymer und Acrylatcopolymer mit einem Homopolymerblock z. B. aus Polystyrol, eingesetzt.

Aus der Vielzahl der durchgeführten Versuche sind nun einige im Detail beschrieben.

Dabei bedeuten:

- 15 — Stärke 1            Maisstärke mit einem Amyloseanteil von 60%
- Stärke 2            Propoxylierte Maisstärke, Derivatisierungsgrad 0,05, mit einem Amyloseanteil von 60%
- Stärke 3            Maisstärke, Amyloseanteil 70%
- 20 — Stärke 4            Propoxylierte Maisstärke, Derivatisierungsgrad 0,13, mit einem Amyloseanteil von 70%
- Stärke 5            Carboxymethylierte Kartoffelstärke
- WM 1                Ethylenglykol
- WM 2                Glycerin
- WM 3                Sorbit
- 25 — WM 4                Triethylenglykol
- ACP-1                Statistisches Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von mehr als 2 Mio., aus 80 Gew.-% MMA, 13 Gew.-% Ethylacrylat und 7 Gew.-% Butylmethacrylat
- ACP-2                Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von ca. 1 Mio. und 35 Gew.-% eines Polystyrolendblocks sowie statistisch verteilt 40 Gew.-% MMA und 25 Gew.-% Butylacrylat
- 30 — ACP-3                Statistisches Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von mehr als 1 Mio. aus 90 Gew.-% MMA und 10 Gew.-% Butylacrylat

35 In den folgenden Tabellen und Beschreibungen sind die Vergleichsbeispiele mit VV gekennzeichnet.

Die Herstellung auf der ZSK-30 erfolgte gemäß der allgemeinen Verfahrensbeschreibung. Die Beurteilung erfolgte durch Zeichengebung, wobei ++ und + jeweils eine sehr gute bzw. gute, o eine mittlere sowie — und — — eine schlechte bzw. sehr schlechte Beurteilung bedeuten. Es wurden keine Zahlenwerte zu den mechanischen Eigenschaften angeführt, da diese sehr stark von der jeweiligen Luftfeuchtigkeit abhängig sind. Wurden Werte jeweils gleichzeitig bestimmt und dabei klare Unterschiede in den Meßwerten und ihrer Streuung festgestellt, so ist dies durch die erwähnte Zeichenbenotung vermerkt.

40 In den Beispielen 1—3 wurde dieselbe ungetrocknete Stärke 2 unter Zusatz der Polyhydroxyverbindungen WM 2 und WM 3 sowie teilweise Magnesiumstearat auf der ZSK zu Granulat verarbeitet. Dabei blieben des Drehmoment und der Materialdruck außerordentlich konstant, und es resultierte ein gut granulierbarer Strang von glatter Oberfläche. Bei der Verarbeitung resultierten Spritzgußteile von heller Eigenfarbe und fast glatter Oberfläche, die nur wenig Schwund aufwiesen.

Im Gegensatz dazu verlief die Herstellung der Vergleichsmaterialien VV 4 und VV 5 sehr viel schwieriger. Insbesondere schwankte das Drehmoment und damit auch der Materialdruck an der ZSK stark und es traten Strangbrüche auf.

50 Aus diesen Vergleichsmassen hergestellte Prüfstäbe zeigen deutlichen Verzug und Schwund, ihre Oberfläche ist rauher und zeigt deutliche Verfärbung.

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen die Vorteile der Verwendung des hochmolekularen Acrylats bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Masse. Sie zeigen ferner, daß bei der Verarbeitung durch Spritzguß Formkörper von deutlich höherem Gebrauchswert entstehen.

55 Zum Vergleich der erfindungsgemäßen Massen mit Stärkemassen, die kein hochmolekulares Acrylatcopolymeres enthalten, wurde in Vergleichsbeispiel VV 6 unter den Bedingungen von Vergleichsbeispiel VV 4 eine größere Granulatmenge hergestellt. Dabei wurde folgende Basisrezeptur gewählt:  
Stärke 2 mit 15% WM 2 und 13% WM 3 sowie 2% Harnstoff.

Unter Extrusionsbedingungen wie in Beispiel 1—3 wurden in diese Masse je 9 Gew.-% unterschiedliches hochmolekulares Acrylatcopolymer sowie 1% Magnesiumstearat eingearbeitet.

60 Als hochmolekulares Acrylatcopolymer wurden ACP-1, -2 und -3 sowie die käuflichen Typen PA-20 und PA-100 der Firma Kaneka, Belgien, verwendet. Zusätzlich wurde eine Variante mit je 4,5 Gew.-% ACP-1 und ACP-2 hergestellt (Beispiel 11).

Daraus und aus Vergleichsbeispiel VV 6 wurden DIN-Zugstäbe bei Massetemperaturen von 138°C und 65 Formtemperaturen von 20°C gespritzt.

Aus allen erfindungsgemäßen Massen resultierten Zugstäbe von heller Eigenfarbe und deutlich reduziertem Schwund.

Zur Prüfung der Abhängigkeit von Herstellbarkeit und Eigenschaften vom zugefügten Mengenanteil an



hochmolekularem Copolymer wurden 9, 4, 2 und 1 Gew.-% ACP-2 in Material aus Vergleichsbeispiel 6 unter den Bedingungen von Beispiel 1—3 eingearbeitet und aus dem resultierenden Granulat DIN-Zugstäbe gespritzt.

Dabei zeigte es sich, daß eine klare Konzentrationsabhängigkeit sowohl in der Konstanz des Drehmoments am ZSK als auch der Qualität der Prüfkörper z. B. bezüglich Verfärbung, Oberflächenglätte und Schwund vom zugesetzten Mengenanteil ACP2 besteht.

Überraschend zeigte sich auch, daß Formteile basierend auf einer Masse mit nur 1 Gew.-% ACP-2 deutliche Qualitätsvorteile gegenüber Massen ohne ACP-2 besitzen. So sind sie von hellerer Eigenfarbe und besitzen eine bessere Oberflächenqualität.

In den Beispielen 7 und 10 und den Vergleichsbeispielen VV 8 und VV 9 gemäß Tabelle 2 sind als übliche Stärkezusätze WM 2 mit Harnstoff und Magnesiumstearat kombiniert. In Beispiel 7 und 10 wurden zusätzlich je 2% ACP-2 verwendet.

In der Spritzgußverarbeitung zu DIN-Zugstäben gemäß den Bedingungen von Beispiel 1—3 resultieren aus den Massen gemäß Beispiel 7 und 10 formstabile Prüfkörper von besserer Oberflächenglätte als aus dem Vergleichsbeispielen VV 8 und VV 9.

Auch damit bestätigt sich, daß schon geringe Mengenanteile an ACP zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen mit besseren Eigenschaften beitragen.

Für steife Formmassen wurde Granulat aus Vergleichsbeispiel VV 6, also ohne Komponente (b) sowie Granulat mit einem Anteil von 4 Gew.-% ACP-1 mit einem Masterbatsch aus 60% Glas in Polycaprolacton abgemischt und direkt zu DIN-Zugstäben verspritzt. Eine Beurteilung der Formkörper zeigt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Massen eine deutlich bessere Oberflächenqualität resultiert.

In weiteren Versuchen wurden Massen aus Stärke 2, enthaltend 10 Gew.-% Stärke 5 sowie 18% WM 4, 0,5% Harnstoff und 0,2% Magnesiumstearat hergestellt, wobei ACP-2 und ACP-4 in Gewichtsteilen von 1 und 2 Gew.-% zugesetzt wurden.

Alle Produkte ließen sich bei sehr konstanten Herstellbedingungen auf der ZSK-30 herstellen und zu sehr formstabilen Prüfkörpern verspritzen.

In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob ausgehend von nicht aufgeschlossener Stärke, mit Anteilen eines Polyamids aus Hexamethyldiamin und dimerisierter Fettsäure mit 36 C-Atomen als weiterem Zusatz, sowie stärkeüblichen Additiven und Acrylatcopolymer nach dem beschriebenen Verfahren direkt erfindungsgemäße Massen hergestellt werden können. Dazu wurde der Mischung aus Stärke 2 mit je 15 Gew.-% Weichmacher 2 und 3 das Polyamid in Gewichtsanteilen von 10—25% zugefügt. Die Versuche wurden mit und ohne Zusatz von Acrylatcopolymer ACP-1 durchgeführt.

Während sich die Extrusion in der ZSK-30 schwierig gestaltete, wenn kein Acrylatcopolymer verwendet wurde, gelang sie deutlich besser, wenn 5% ACP-1 zugesetzt wurde.

Auch die spätere Verarbeitung im Spritzguß verlief einfacher und führte zu Formteilen von höherem Gebrauchswert, wenn ACP-1 mitanwesend war.

Ein weiterer Versuch diente der Herstellung von Flachfolien.

Dazu wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Granulat aus 70% Stärke 2 und je 15% WM 2 und WM 3 verwendet, dieses auf einem Göttfert Extrusometer mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse bei einer Massetemperatur von 165°C als ca. 50 µm dicker Film über einen Glättkalender mit variierbarer Walzentemperatur abgezogen.

Dabei wurde bei Temperaturen über 70°C starkes Kleben auf den Walzen festgestellt. Der anschließend aufgewickelte Film verklebte beim langsamen Abkühlen mit sich selber, so daß er keinen Gebrauchswert besaß.

Daher wurde anschließend ein Gemisch aus 3 Teilen ACP-1 und 2 Teilen ACP-2 zu 5 Gew.-% in die zuvor verwendete Masse eingearbeitet und diese neue Masse unter denselben Bedingungen zu einem Film verarbeitet. Die Temperatur der Abzugswalzen wurde dabei stufenweise erhöht. Erst ab 120°C klebte die Masse auf den Walzen. Der Film wurde daher bei 110°C Walzentemperatur abgezogen, und so eine wirksame Glättung der Oberfläche erreicht. Nach dem Aufwickeln trat kein Verkleben mehr auf. Der Film kann abgezogen und für Verpackungszwecke verwendet werden.

Aus demselben Material wurden anschließend Flachfolien mit einer Dicke von ca. 300 µm hergestellt, die nach Wiederaufheizen tiefziehfähig waren.

Tabelle 1

	Versuch 1	2	3	VV 4	VV 5
5					
Rezeptur					
Stärke 2	68	67	66	72	70
Wassergehalt 7%					
10 ACP-1	2	2			
ACP-2	3	3	3		
Diakon APA 3			3		
Harnstoff					2
WM 2	14	14	14	15	15
15 WM 3	13	13	13	13	12
Mg-Stearat	—	1	1		1
Herstellungsbedingung auf ZSK-30					
Schmelztemperatur °C	137	143	142	140—150	140—150
20 Drehmoment, % v. Max., rel. Skala	82	83	84	80—100	80—100
Vakuum, atm	—0,4	—0,4	—0,4	—0,4	—0,4
Materialdruck, bar	41	40	42	20—30	30—50
Strang/Granulatbeurteilung	+	+	+	—	○
Spritzguß					
25 T Masse °C	138	138	138	138	138
T Form °C	20	20	20	20	20
Entformbarkeit	○	○	○	○	○
Oberfläche	+	++	++	—	○
Schwund	○	+	+	—	○
30 Mechanische Werte	+	+	+	○	○
Eigenfarbe	○	+	+	—	○

Diakon APA 3 = Handelsprodukt der Firma ICI, England

Tabelle 2

	Versuch 7	VV 8	VV 9	10
40				
Rezeptur				
Stärke 2	77,5	79,3	78,8	76,8
WM 2	20,0	20,0	20,0	20,0
45 ACP 2	2,0			2,0
Harnstoff	0,5	0,5	1,0	1,0
Mg-Stearat	0,2	0,2	0,2	0,2
Herstellbedingung auf ZSK-30				
Schmelztemperatur °C	138	139	139	138
50 Drehmoment, willk. Skala, % v. Max.	80	90	80	75
Vakuum, ja/nein = +/-	+	+	+	+
Materialdruck, bar	75	75	75	75
Spritzguß				
55 Entformbarkeit	○	○	○	○
Oberfläche	+	—	—	+
Schwund	○	○	○	○

## Patentansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbare Masse bestehend aus:
- a) aufgeschlossener Stärke, die ganz oder teilweise derivatisiert sein kann,
  - b) 1—15 Gew.-%, bezogen auf a) und b), Acrylatcopolymer mit einem Molekulargewicht von mindestens 0,4 Mio., sowie
  - c) 2—15 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), Wasser und
  - d) mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf a) bis d), übliche Additive für Stärkemassen wie Weichmacher und Gleitmittel, wobei die Summe von a) bis d) 100% beträgt.
- und gegebenenfalls zusätzlich üblichen Zusätzen für Thermoplastmassen wie Füllstoffe, Verstärkungsmit-

tel, Stabilisatoren, Schlagzähmittel und Antiflamm-Mittel in wirksamen Mengen.

2. Thermoplastisch verarbeitbare Masse aus Stärke und Acrylcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

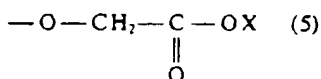
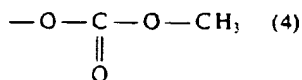
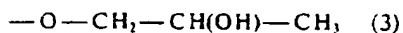
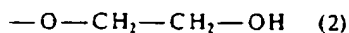
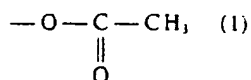
- a) 40—85 Gew.-Teilen Stärke,
- b) 1—15 Gew.-Teilen mindestens eines Acrylatcopolymeren bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 0,4—5,0 Mio.
- c) 2—15 Gew.-Teilen Wasser,
- d) 5—40 Gew.-Teilen weiterer nach dem Stand der Technik üblicher Additive für Stärke, wie Weichmacher, Gleitmittel, Harnstoff und Harnstoffderivate, Proteine und deren Alkalisalze besteht, wobei sich die Bestandteile a) bis d) auf 100 Gew.-Teile ergänzen und
- e) zusätzlich weitere für Thermoplastmassen auf diesem Gebiet übliche Zusätze vorhanden sein können und wobei die Stärke native oder chemisch modifizierte Stärke oder deren Gemisch ist.

3. Masse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke einem Amyloseanteil von mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 65 Gew.-% hat.

4. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasseranteil 6 bis 15 Teile beträgt.

5. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die native Stärke ausgewählt ist aus der Gruppe Kartoffel-, Mais-, Erbsen-Stärke.

6. Masse gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der modifizierten Stärke die Hydroxylgruppen durch Gruppen der Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) substituiert sind:



worin X = H oder ein Metallkation bedeuten.

7. Masse gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte Stärke mit einem Substitutionsgrad von 0,04 bis 0,25 modifiziert ist.

8. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatcopolymeren solche aus Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind, wobei Ester aus Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen bevorzugt sind.

9. Masse gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylsäure- oder Methacrylsäureester Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, 2-Ethyl-Hexyl-Ester oder deren Gemische sind, wobei Gemische mit einem Methylester-Anteil von mehr als 50 Mol-% bevorzugt sind.

10. Masse gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymer bis zu 40 Gew.-% aus weiteren ungesättigten Monomeren wie Styrol, alkyliertes Styrol, Acrylnitril oder Alken aufgebaut ist.

11. Masse gemäß den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren ungesättigten Monomeren in Blockform vorliegen, wobei diese Blöcke bevorzugt das Kettenende der Acrylatcopolymeren bilden.

12. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatcopolymeren Molmassen von mehr als 1 Mio., bevorzugt 1 bis 5 Mio. aufweisen.

13. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylatcopolymeren in 2 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-Teilen vorhanden sind.

14. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Additive ausgewählt sind aus der Gruppe:

Weichmacher, insbesondere der Polyhydroxyverbindungen, Gleitmittel, insbesondere der Ester, Amide und Salze von Fettsäuren, Harnstoff und Harnstoff-Derivate und Proteine und deren Alkalisalze.

15. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die für Thermoplaste üblichen Zusätze ausgewählt sind aus der Gruppe:

Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Stabilisatoren, Antiflammmittel und Schlagzähmittel.

16. Masse gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlagzähmittel Polymere mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt unter 170°C und einem Molekulargewicht zwischen 7000 und 400 000 sind.

17. Verfahren zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Massen aus Stärke und Acrylatpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten bei einer Temperatur zwischen 100 und 200°C solange der Einwirkung von Scherkräften unterwirft, bis eine homogene Masse vorliegt, die man anschließend zerkleinert.

18. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verarbeitbaren Masse aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten

- vorgemischt oder getrennt in eine beheizte Knet- und/oder Extrusionsvorrichtung dosiert.
- bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C, bevorzugt zwischen 140 und 180°C aufgeschmolzen,
- nachfolgend gemischt und gleichzeitig unter dem entstehenden Druck einer intensiveren Scherung unterworfen,
- wahlweise einem Vakuum ausgesetzt
- nachfolgend wahlweise einem zusätzlichen Druckaufbau durch Förder- und/oder Staulemente in der Vorrichtung ausgesetzt
- und anschließend als homogenisierte und aufgeschlossene Masse ausgetragen und geformt oder wahlweise zerkleinert werden.

19. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Masse gemäß den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren in einem kontinuierlich arbeitenden Knetter durchführt, die Masse während der Einwirkung der Scherkräfte unter Druck hält, sie anschließend kontinuierlich durch eine oder mehrere Düsenöffnungen auspreßt und anschließend zerkleinert.

20. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Masse gemäß den Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Doppelwellenknetter verwendet und flüssige und feste Komponenten der Masse getrennt wie folgt zufügt:

- über den Einlauftrichter des Extruders, der die Einzugs- und Förderzone beschickt, das Rohstärkepulver und das Acrylatcopolymer und gegebenenfalls einen Teil des Weichmachers, wobei diese Komponenten in vorgemischter Form oder als kontinuierliche Masseströme je getrennt zudosiert werden können.

- in die Zone des Einzugs und Förderns flüssige Bestandteile wie Polyhydroxyverbindungen und darin gelöste oder suspendierte Additive, sowie gegebenenfalls Wasser, und anschließend die Masse auf 100—200°C erwärmt und dabei solange unter dem entstehenden Druck der Einwirkung von Scherkräften unterwirft, bis eine homogene, thermoplastisch fließende Masse entsteht, diese anschließend druckentlastet bzw. der Einwirkung von Vakuum unterwirft, so daß flüchtige Komponenten, insbesondere ein Teil des Wassers entweichen können und die Masse nach erneutem Druckaufbau durch Förderelemente durch eine oder mehrere Düsenöffnungen extrudiert und die Stränge abkühlt und zerkleinert.

21. Verfahren gemäß der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung ein Doppelwellenextruder oder ein Coknetter ist.

22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse vor dem Austragen druckentlastet wird.

23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse teilweise oder nicht druckentlastet schaumförmig ausgetragen wird.

24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Komponenten oder Anteile davon in einem oder mehreren weiteren Extrusionsdurchgängen eingearbeitet werden.

25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 24, zur Herstellung von Formkörpern wie Fasern, Folien, Spritzgußteilen und Schaumformkörpern.

26. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Massen aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Formkörpern.

27. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Massen aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Fasern.

28. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Massen aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Folien, bevorzugt tiefziehfähigen Folien.

29. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Massen aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Spritzgußteilen

30. Verwendung der thermoplastisch verarbeitbaren Massen Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von geschäumten Formkörpern.

31. Formkörper, herstellbar aus thermoplastisch verarbeitbaren Massen aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

32. Fasern, herstellbar aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

33. Folien, herstellbar aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

34. Spritzgußteile, herstellbar aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

35. Schaum-Formkörper, herstellbar aus Stärke und Acrylatcopolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.